

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03150356  
PUBLICATION DATE : 26-06-91

APPLICATION DATE : 02-11-89  
APPLICATION NUMBER : 01286699

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : HIRAKI AKITOSHI;

INT.CL. : C23C 14/34 C22C 1/04

TITLE : TUNGSTEN OR MOLYBDENUM TARGET AND PRODUCTION THEREOF

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a W or Mo target having a fine structure and very high density and not causing cracking at the time of sputtering by presintering powder of W or Mo as a high m.p. metal and carrying out hot plastic working under specified conditions when a W or Mo target for forming a W or Mo film by sputtering is produced.

CONSTITUTION: When a target for forming a film of W or Mo as a high m.p. metal by sputtering is produced, W or Mo powder having >99.999% purity and  $\leq 5\mu\text{m}$  average Fischer particle size is presintered by the conventional sintering method, hot isostatic pressing, hot pressing or other method and the density of the presintered body is increased by hot plastic working at 1,100-1,500°C and  $\geq 60\%$  working rate to produce a high quality W or Mo target having a fine structure of  $< 10\mu\text{m}$  average particle size and  $\geq 99\%$  relative density and not causing cracking at the time of sputtering.

COPYRIGHT: (C) JPO

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-150356

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)6月26日

C 23 C 14/34  
C 22 C 1/04

D 8520-4K  
7619-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全1頁)

⑮ 発明の名称 タングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法

⑯ 特 願 平1-286699

⑰ 出 願 平1(1989)11月2日

⑱ 発 明 者 平 木 明 敏 島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内

⑲ 出 願 人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明 細 書

発明の名称

タングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法

特許請求の範囲

1 平均粒径 10μm以下の微細組織を有し、かつ相対密度が99%以上であることを特徴とするタングステンまたはモリブデンターゲット。

2 高純度のタングステンまたはモリブデンの粉末原料を用いて予備焼結体を製造し、ついで熱間塑性加工することを特徴とするタングステンまたはモリブデンターゲットの製造方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、半導体デバイスに使用される電極、配線材料形成に用いられる高純度タングステンまたはモリブデンターゲットに関するものである。

(従来の技術)

近年の超LSIの高集積化に伴い、配線幅の減少、配線長の増大により、配線材料の抵抗による

信号遅延が問題となり、より抵抗値の低い材料が要求されている。

ターゲット電極材としては、抵抗値の低いタングステン、モリブデンなどの高融点金属が有望である。

タングステン、モリブデン膜の形成法としては、スパッタ法およびCVD法があるが、成膜の生産性および安定性の面でスパッタ法が有利である。

スパッタ法で使用されるタングステンおよびモリブデンスパッタリングターゲットの製造方法としては、電子ビーム溶解などを利用した溶解法(特開昭60-55425号、特開昭61-107728号)とホットプレスなどを利用した粉末焼結法がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、溶解法で作製したインゴットは、タングステンおよびモリブデンが高融点(W:3422℃、Mo:2623℃)でかつ高純度であるため、結晶粒は粗大化する。結晶粒が粗大化すると、その後の機械加工時に容易に割れてしまう。また、結晶粒粗大化のターゲットを用いてスパッタリングを実施した場合、結晶粒の異方性のため均一な膜が形成

## 特開平3-150356(2)

されない。

この結晶粒相大化を添加物により、防止する方法が提案(特開昭61-116835号参照)されているが、添加物が膜特性を劣化する場合がある。

一方、粉末焼結法で作製したターゲットは、結晶粒は微細であるが、タングステン、モリブデンが高融点材料であるため、高密度を得ることが極めて困難である。

例えば、比較的高融点(1905℃)の高Cr合金材の高密度化手法として特公昭60-58289号に開示されたものがある。特公昭60-58289号によると、原料粉末に吸着しているガス、水分を除去してから特定条件下で加圧焼結することによりほぼ真密度の焼結体を得られているとしているが、W、MoはCrより高融点であり、特公昭60-58289号に開示される焼結温度等の条件では、高密度化が困難であり、本発明者の検討によると、ホットプレスまたはHIP(熱間静水圧プレス)処理では相対密度85%程度が限度である。

処理条件を過酷(例えば保持温度1500℃以上で

行われる。

この原料粉末は、ターゲットとして高純度が要求されるので、高純度であることが望ましく、特に99.99%以上の純度であることが望ましい。また、粉末の粒度は、FSSS(フィッシャー粒度)で5 $\mu$ m以下であることが望ましい。

次いで、以上の粉末を用い、予備焼結体を製造する。

ここで焼結方法としては、通常の焼結の他、HIP、ホットプレス等の公知の焼結手段を採用することができる。

次いで実施される熱間塑性加工の行程簡略化のためには、予備焼結体の密度が高いことが望ましく、この場合、焼結方法としてHIPまたはホットプレスが望ましい。

HIPを適用する場合は、圧密用封入缶(以下HIP缶という)に粉末を充填し、10<sup>-4</sup> Torr以上の真空中で200℃以上に加熱し、粉末に吸着したガス、水分を除去することが要求される。ガス、水分が存在すると焼結性の低下をまねくためであ

2000ataの高圧)にしてやれば、高密度が得られる可能性があるが、設備的なことを考慮すると非現実的である。密度の低いターゲットを用いてスパッタリングを実施した場合、スパッタ時に割れる可能性が大きい。また、生成された膜中のパーティクル(異物)数が著しく多くなり、ウェハーの歩留低下の原因となる。

本発明は、以上の状況に鑑み、微細組織であり、かつ高密度を有するタングステンまたはモリブデンターゲットおよびその製造方法の提供を課題とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、前記目的を達成すべく種々検討した結果、W、またはMoからなる予備焼結体を得たのち、熱間塑性加工を施すことにより、微細組織を有し、かつ相対密度が93%以上の高密度の焼結体ターゲットを得ることができることを知見し、本発明を完成するに至った。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、まずW、Moの原料粉末が硬

る。この操作終了後、HIP缶は真空脱気、封止され、HIPに供される。

HIP条件としては、HIP温度 1150-1350℃、HIP圧力 1000ata以上が望ましい。

HIP温度を1150℃以上とするのは、この温度未満では密度向上が十分に達成されず、また1350℃以下とするのは、1350℃を越えると組織が粗大化するためである。

また、HIP圧力を1000ata以上とするのは、1000ata未満では十分な密度向上を達成することが困難だからである。

以上の条件によれば、相対密度 85%程度に圧密化された予備焼結体を得ることができる。

得られた予備焼結体に熱間塑性加工を施し、高密度化を図る。例えば予備焼結体の密度が55%程度の場合には、60%程度の加工率を付与することにより、99.9%以上のほぼ真密度の焼結体を得られる。

加工温度は、1200-1500℃の範囲が望ましい。1200℃未満では、密度向上が十分に達成されず、

⑨ 日本国特許庁 (J P)

公開特許公報 (A)

⑩ 特許出願公開

平3-150356

庁内整理番号

8520-4K

7619-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)6月26日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

モリブデンターゲットおよびその製造方法

平1-286699

平1(1989)11月2日

島根県安来市安来町2107番地の2 日立金属株式会社安来工場内  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

信号遅延が問題となり、より低抵抗値の低い材料が要求されている。

ターゲット基材としては、融点値の低いタングステン、モリブデンなどの高融点金属が有望である。

タングステン、モリブデン膜の形成法としては、スパッタ法およびCVD法があるが、成膜の生産性および安定性の面でスパッタ法が有利である。

スパッタ法で使用するタングステンおよびモリブデンスパッタリングターゲットの製造方法としては、電子ビーム溶融などを利用した溶解法(特開昭50-56425号、特開昭61-107728号)とホットプレスなどを利用した粉末焼結法がある。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、溶解法で作製したインゴットは、タングステンおよびモリブデンが高融点(W:3422℃、Mo:2522℃)でかつ高純度であるため、結晶粒は粗大化する。結晶粒が粗大化すると、その後の機械加工時に容易に割れてしまう。また、結晶粒粗大化のターゲットを用いてスパッタリングを実施した場合、結晶粒の異方性のため均一な膜が形成

特開平3-150356 (3)

なった。この時得られた焼結体の密度は相対密度で80-85%である。

この後、HIP缶ごと焼結体を1300℃の温度で1回の加工率10-30%で断面が1100×330mmで厚みが10mmの寸法になるまで熱間圧延を数回繰り返した。圧延後、1200℃で置き焼鈍により加工歪を除去した。得られた圧延材をHIP缶除去後、所定の形状に機械加工し、φ300mmのターゲットを得た。

得られたターゲットの平均粒径は7μmであった。また相対密度は99.9%以上ではば理密密度と同一の値であった。純度的には製造工程中の汚染は少なく、W≧99.999%[放射性元素含有量3ppb以下、アルカリ金属含有量100ppb以下であった。]。酸素は230ppmと低い値であった。

本ターゲットで形成したスパッタリング膜に均一であり、かつパーティクル数が50ヶ/5.1inchウェハーであった。

(比較例)

高純度タングステン粉末(W≧99.999%[放射性

予 知 利 便 公 開 特 許 公 報

平成 12.5.22

特許庁長官 吉田 文 昭 殿



対

1 事件の表示

平成1年 特許第 286699号

Pの

で

た。

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

名 称 (508) 日立金属株式会社

電話 東京 284-4642

代表者 松野 浩二

議で

グス

がで

る場

シグに

な誤を

4 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

方式 審 査 (四)

5 補正の内容

附紙のとおり。



特開平3-150356 (4)

補正の内容

ウェハー歩留りが向上する。」に訂正する。

以上

1. 明細書の発明の詳述を説明の欄を以下のように補正する。

(1) 明細書第4頁第17行の「相対密度が99%以上」を「相対密度が99%以上」に訂正する。

(2) 同書第5頁第12行の「行程簡略化」を「工程簡略化」に訂正する。

(3) 同書第6頁第1～第2行の「HIP缶は真空脱気、封止され、HIPに供される。」を「HIP缶は封止され、HIPに供される。」に訂正する。

(4) 同書第8頁第19～第20行の「加工温度は、1200～1500℃の範囲が望ましい。1200℃未満では、密度向上が十分に達成されず。」の記載を「加工温度は、1100～1500℃の範囲が望ましい。1100℃未満では、熱間加工性が悪く。」に訂正する。

(5) 同書第9頁第17～第18行の「均一な膜を形成することができる。」を「均一な膜を形成し、かつ膜中のパーティクル数を著しく低減し、

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**